

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-13688

(P2010-13688A)

(43) 公開日 平成22年1月21日(2010.1.21)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 2 3 F 1/44 (2006.01)	C 2 3 F 1/44	4 K 0 5 7
C 2 3 F 1/26 (2006.01)	C 2 3 F 1/26	5 E 3 3 9
C 2 3 F 1/28 (2006.01)	C 2 3 F 1/28	
H 0 5 K 3/06 (2006.01)	H 0 5 K 3/06 P	
	H 0 5 K 3/06 C	
審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 14 頁)		

(21) 出願番号 特願2008-173804 (P2008-173804)
 (22) 出願日 平成20年7月2日 (2008.7.2)

(71) 出願人 000183303
 住友金属鉱山株式会社
 東京都港区新橋5丁目11番3号
 (74) 代理人 100123869
 弁理士 押田 良隆
 (74) 代理人 100046719
 弁理士 押田 良輝
 (72) 発明者 浅川 吉幸
 千葉県市川市中国分3丁目18番5号 住
 友金属鉱山株式会社市川研究所内
 (72) 発明者 永尾 晴美
 千葉県市川市中国分3丁目18番5号 住
 友金属鉱山株式会社市川研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エッチング液、選択的エッチング方法及びこれを用いた配線板の製造方法

(57) 【要約】

【課題】フレキシブル配線板のような銅配線の下層にNi-Cr合金の下地金属層を備えるような構成体のエッチング処理において、銅を含有する金属を溶解することなくNi合金、Cr合金、Ni-Cr合金、Cr単体を選択的に溶解し、且つエッチング廃液の問題点を解決するエッチング液を提供する。

【解決手段】過マンガン酸塩と塩酸を含む酸性溶液からなり、銅合金又は銅単体を溶解することなく、Ni合金、Cr合金、Ni-Cr合金或いはCr単体を選択的に溶解するエッチング液で、0.05～10重量%の過マンガン酸塩、0.005～2重量%の塩酸を含有する酸性溶液で、導電性の銅配線を備える配線板のエッチング工程で用いられるものである。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

過マンガン酸塩と塩酸を含む酸性溶液からなり、銅合金又は銅単体を溶解することなく、Ni合金、Cr合金、Ni-Cr合金或いはCr単体を選択的に溶解することを特徴とするエッチング液。

【請求項 2】

過マンガン酸塩と塩酸を含む酸性溶液からなり、95wt%以上の銅からなる銅合金、銅単体のいずれか1種以上からなる金属Bを溶解することなく、Ni合金、Cr合金、Ni-Cr合金、Cr単体のいずれか1種以上からなる金属Aを選択的に溶解する、前記金属Aと前記金属Bとを含む構成体のエッチング処理に用いられることを特徴とするエッチング液。

10

【請求項 3】

前記エッチング液が、0.05～10重量%の過マンガン酸塩、0.005～2重量%の塩酸を含有する酸性溶液であることを特徴とする請求項1又は2に記載のエッチング液。

【請求項 4】

前記エッチング液が、導電性の銅配線を備える配線板のエッチング工程で用いられることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載のエッチング液。

【請求項 5】

前記構成体が、前記金属Aを下地金属層として、その上層に前記金属Bを導電層として備える配線板であることを特徴とする請求項2乃至4のいずれかに記載のエッチング液。

20

【請求項 6】

0.05～10重量%の過マンガン酸塩と、0.005～2重量%の塩酸とを含む酸性溶液による、銅又は95wt%以上の銅を含む銅合金を溶解することなく、Ni合金、Cr合金、Ni-Cr合金、或いはCr単体を選択的に溶解することを特徴とする選択的エッチング方法。

【請求項 7】

前記過マンガン酸塩と塩酸を含む酸性溶液によるエッチング処理後に、マンガン残渣除去液によるマンガン化合物の除去を行なうことを特徴とする請求項6に記載の選択的エッチング方法。

【請求項 8】

前記Ni-Cr合金或いはCr合金が、14wt%以上のCrを含んでいることを特徴とする請求項6又は7記載の選択的エッチング方法。

30

【請求項 9】

前記Ni合金、Ni-Cr合金或いはCr合金が、更にCu、Mo、Ta、Ti、V、Fe、Co、Wから選ばれる1種の以上の元素を0.1～40wt%含む合金であることを特徴とする請求項6乃至8のいずれか1項に記載の選択的エッチング方法。

【請求項 10】

導電性を有する銅配線を備える配線板の製造方法において、

請求項6乃至9に記載のいずれか1項の選択的エッチング方法が用いられることを特徴とする配線板の製造方法。

40

【請求項 11】

導電性を有する銅配線の形成後に、請求項6乃至9に記載のいずれか1項の選択的エッチング方法によるエッチング処理が行なわれることを特徴とする請求項10記載の配線板の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、Ni合金、Cr合金、Ni-Cr合金、Cr単体のいずれか1種以上と、銅合金、銅単体のいずれか1種以上とが混在する金属系において、銅や銅合金を溶解させることなくCr単体、Cr合金、Ni合金、Ni-Cr合金を選択的にエッチングする酸性

50

のエッチング液に関し、更にこのエッチング液を用いたNiとCrを含有する合金の選択的エッチング方法、及び、そのエッチング方法を用いた配線板の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

一般に、NiとCrを含有する合金及び銅を含有する合金は、フレキシブル配線板、その基礎となる2層フレキシブル基板（例えば、特許文献1参照）、IC等が多用されているコンピュータやディスプレイ機器更には電子レンジ等の電磁波シールド用材料（例えば、特許文献2参照）、プリント配線基板に用いられる抵抗膜（例えば、特許文献3）、更に液晶ディスプレイ等のブラックマトリックス膜（例えば、特許文献4）などに使用されている。

10

【0003】

上述のフレキシブル配線板、電磁波シールド、抵抗膜、ブラックマトリックスは、絶縁体フィルムや基板の表面にCrを含む金属を成膜して、成膜された金属膜の不要部分をエッチング液を用いて除去して、所望の形状の金属膜に加工している。

【0004】

一般に、フレキシブル配線板を作製するために用いられる基板は、絶縁体フィルム上に接着剤を用いて導体層となる銅箔を貼り合わせた3層フレキシブル基板（例えば、特許文献1参照）と、該絶縁体フィルム上に接着剤を用いることなく乾式めっき法または湿式めっき法により導体層となる銅被膜層を直接形成した2層フレキシブル基板とに大別される。

20

【0005】

ところで、近年の電子機器の高密度化に伴い、配線幅も狭ピッチ化した配線板が求められるようになってきており、この場合において、上記3層フレキシブル基板の製造にあっては、基板である絶縁体フィルム上に形成した銅被膜層に所望の配線パターンに従ってエッチングして配線部の形成を行って配線板を製造する場合に、配線部の側面がエッチングされるといいうゆるサイドエッチングが生ずるために配線部の断面形状が裾広がり台形になり易いという点が問題となっている。

【0006】

このため、係る要求を満たすために、従来の貼り合わせ銅箔（3層フレキシブル基板）に代えて、2層フレキシブル基板が現在主流になりつつある。

30

この2層フレキシブル基板を作製するには、絶縁体フィルム上に均一な厚さの銅被覆層を形成する手段として、通常、電気銅めっき法が採用される。そして、電気銅めっきを行うために、電気銅めっき被膜を施す絶縁体フィルムの上に薄膜の金属層を形成して表面全面に導電性を付与し、その上に電気銅めっき処理を行うのが一般的である（例えば、特許文献1参照）。また、絶縁体フィルム上に薄膜の金属層を得るためには、真空蒸着法、イオンプレーティング法などの乾式めっき法を使用するのが一般的である。

【0007】

こうした中で、絶縁体フィルムと銅被覆層との密着性は、その界面にCuOやCu₂O等の脆弱層が形成されるために非常に弱く、プリント配線板に要求される銅層との密着強度を維持するため、絶縁体フィルムと銅被覆層との間に下地金属層として、Ni-Cr合金層を設けることが行われている。

40

【0008】

ここで、通常、2層フレキシブル基板をサブトラクティブ法を用いて配線パターンを形成するには、エッチング液として、塩化第2鉄（FeCl₃）を水に溶解した塩化第2鉄溶液や、塩化第2銅（CuCl₂・2H₂O）を水に溶解し、適量の塩酸を加えた塩化第2銅溶液を使用してエッチングが行われている。これらのエッチング液を用いたエッチング法では配線間にNi-Cr合金等の下地金属層のエッチング残りが生じたりして、十分なエッチング成果が得られない場合があった。

【0009】

更に、最近の配線パターンの更なる高密度化に伴う配線の狭ピッチ化、及び高機能化に

50

伴う高電圧での使用が要求されるようになってきた。この結果、使用される配線板には絶縁信頼性が重要になってきており、この特性の指標として、恒温恒湿バイアス試験（H H B T : H i g h T e m p e r a t u r e H i g h H u m i d i t y B i a s T e s t）等が実施されている。

しかしながら、上記２層フレキシブル基板を、塩化第２鉄溶液や適量の塩酸を加えた塩化第２銅溶液を用いてエッチングを行った際に、N i - C r 合金等の下地金属層のエッチング残りが生じている状態で、その恒温恒湿バイアス試験（H H B T）を行うと、隣接する銅配線が下地金属層のエッチング残りのマイグレーションにより短絡してしまうことがあり、高い絶縁抵抗が得られずに不良品になってしまうという問題を生じていた。

【 0 0 1 0 】

10

このような場合、その絶縁信頼性を得るには、配線間にある下地金属層のエッチング残りを除去すれば良く、その方法として、例えば特許文献５には、塩化第２鉄溶液又は塩酸を含む塩化第２銅溶液でエッチング処理後、塩酸を含む酸性エッチング液、過マンガン酸カリウム溶液等のアルカリ性エッチング液の１種又は２種以上を併用して処理することにより、N i - C r 合金のエッチング残りを溶解することが提案されている。この場合、銅配線に対するサイドエッチングの少ない方法でN i - C r 合金のエッチング残りを除去することが可能である。

【特許文献１】特開平８－１３９４４８号公報

【特許文献２】特開平９－２９８３８４号公報

【特許文献３】特開平５－２０５９０４号公報

20

【特許文献４】特開平６－１３０２２１号公報

【特許文献５】特開２００５－２３３４０号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 1 】

しかしながら、この塩化第２鉄溶液、又は塩化第２銅溶液による配線の形成後に使用する塩酸を含む酸性エッチング液で処理した場合、C r を完全に除去することは困難であり、又このエッチング液は約１０～２０重量％の塩酸を含むため、そのままでは銅を溶解してしまうことから、銅の溶解を抑制する一定量の抑制剤を含む必要があり、このため、日常的に銅の溶解濃度と抑制剤濃度の管理が求められていた。

30

【 0 0 1 2 】

又、過マンガン酸溶液等のアルカリ性エッチング液による処理は、C r の除去には有効であるが、このエッチング液の使用の際には、アルカリ専用の処理施設が必要となるが、その工程を増やすことは困難であった。更に、強アルカリ性の溶液であるために溶解したC r が有害な六価C r の形態となる可能性が高いことから、廃液処分に十分な注意とコストをかける必要があった。

【 0 0 1 3 】

このような状況に鑑み、本発明は、N i 合金、C r 合金、N i - C r 合金、C r 単体のいずれか１種以上と、銅合金、銅単体のいずれか１種以上とが混在する構成体のエッチングにおいて、銅を含有する金属を溶解することなくN i 合金、C r 合金、N i - C r 合金、C r 単体を選択的に溶解し、且つエッチング廃液の問題点を解決するエッチング液の提供を目的とするものである。

40

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 4 】

このような課題を解決するために本発明者らは、エッチング液について鋭意検討を行った結果、これまで、酸であるため銅を溶解する効力を有しているが、エッチング液としては使用されておらず、又N i - C r 合金等の下地金属層である金属成分を溶解する効果が見出されていなかった酸性の過マンガン酸溶液に着目し、過マンガン酸塩水溶液に極微量の酸を添加することにより、銅の溶解を抑えながら下地金属層成分を溶解させる効果があることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

50

【 0 0 1 5 】

即ち、本発明の第 1 の発明は、過マンガン酸塩と塩酸を含む酸性溶液からなり、銅合金又は銅単体を溶解することなく、Ni 合金、Cr 合金、Ni - Cr 合金或いは Cr 単体を選択的に溶解するエッチング液で、0.05 ~ 10 重量%の過マンガン酸塩、0.005 ~ 2 重量%の塩酸を含有する酸性溶液で、導電性の銅配線を備える配線板のエッチング工程で用いられるものである。

【 0 0 1 6 】

本発明の第 2 の発明は、過マンガン酸塩と塩酸を含む酸性溶液からなり、95 wt %以上の銅からなる銅合金、銅単体のいずれか 1 種以上からなる金属 B を溶解することなく、Ni 合金、Cr 合金、Ni - Cr 合金、Cr 単体のいずれか 1 種以上からなる金属 A を選択的に溶解する、金属 A と金属 B とを含む構成体のエッチング処理に用いられるエッチング液で、0.05 ~ 10 重量%の過マンガン酸塩、0.005 ~ 2 重量%の塩酸を含有する酸性溶液であり、導電性の銅配線を備える配線板のエッチング工程で用いられ、又金属 A を下地金属層として、その上層に金属 B を導電層として備える配線板のような構成体のエッチング処理に用いられるものである。

10

【 0 0 1 7 】

本発明の第 3 の発明は、0.05 ~ 10 重量%の過マンガン酸塩と、0.005 ~ 2 重量%の塩酸とを含む酸性溶液による、銅又は 95 wt %以上の銅を含む銅合金を溶解することなく、Ni 合金、Cr 合金、Ni - Cr 合金、或いは Cr 単体を選択的に溶解する選択的エッチング方法で、更に過マンガン酸塩と塩酸を含む酸性溶液によるエッチング処理後に、マンガン残渣除去液によるマンガン化合物の除去を行なうことを特徴とするものである。

20

【 0 0 1 8 】

本発明の第 4 の発明は、選択的エッチングされる Ni - Cr 合金或いは Cr 合金が、14 wt %以上の Cr を含むことを特徴とし、本発明の第 5 の発明は、更に Cu、Mo、Ta、Ti、V、Fe、Co、W から選ばれる 1 種の以上の元素を 0.1 ~ 40 wt % 含む合金であることを特徴とするものである。

【 0 0 1 9 】

本発明の第 6 の発明は、導電性を有する銅配線を備える配線板の製造方法において、本発明に係る選択的エッチング方法を用いる配線板の製造方法である。

30

【 0 0 2 0 】

本発明の第 7 の発明は、導電性を有する銅配線の形成後に、本発明に係る選択的エッチング方法によるエッチング処理が行なわれることを特徴とする配線板の製造方法である。

【 発明の効果 】

【 0 0 2 1 】

本発明に係るエッチング液は、Ni 又は Cr を含有する合金、或いは Cr 単体を選択的に溶解し、銅や銅合金を溶解することがない。例えば、絶縁基板には、ポリイミドなどの絶縁体フィルムを用い Ni - Cr 合金を下地金属層として、下地金属層の上に銅被覆層を形成した 2 層フレキシブル基板からフレキシブル配線板を製造する際に、本発明のエッチング液を採用することで、安価でかつ簡単な工程で銅被覆層のサイドエッチングなしに配線間の金属残りが除去でき、また、高い絶縁信頼性を有する微細配線を得ることができるため、その工業的効果は極めて大きいものである。

40

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 2 2 】

以下に、本発明に係るエッチング液及び選択的エッチング方法について説明する。

先ず、本発明に係るエッチング液及び、このエッチング液を用いた選択的エッチング方法は、絶縁体フィルム上に接着剤を用いることなしに乾式めっき法または湿式めっき法による下地金属層としての Ni - Cr 合金層及び導体層となる銅被膜層を直接形成した 2 層フレキシブル基板に代表される、Ni 合金、Cr 合金、Ni - Cr 合金、Cr 単体と、銅、銅合金とが混在する材料系において、Ni 合金、Cr 合金、Ni - Cr 合金、Cr 単体

50

を選択的にエッチングするものである。

【0023】

このように選択的なエッチングを行うエッチング液の成分組成は、過マンガン酸塩および塩酸の両者を含む酸性溶液で、0.05～10重量%の過マンガン酸塩と、0.005～2重量%の塩酸を含有する酸性溶液で、その酸性度はpH3以下であることが好ましい。尚、過マンガン酸のみの溶液ではNi-Cr合金を溶かす効果はなく、塩酸のみの溶液でも溶かす効果はほとんどなく、両者を含むことで選択的エッチングが可能となる。

【0024】

過マンガン酸塩の濃度は、この範囲より低濃度では、エッチング時間が多く必要となり、又、より高濃度にしても、その効果が変わらない。より好ましくは、過マンガン酸塩の濃度は0.1～5重量%が良い。

10

【0025】

塩酸の濃度が、0.005重量%未満の低濃度では選択的エッチングの効果を得られず、又エッチング速度が遅くなり、エッチング時間の増加を招くため、2重量%を超える高濃度にしても効果が変わらないため、より好ましくは、塩酸の濃度は0.01～0.5重量%とするのが良い。

【0026】

エッチング液の処理温度は、好ましくは20～60であるが、温度が低いと不動態層の除去が不十分になりやすくエッチング時間が長くなり、温度が高いと塩酸ミストの発生が多くなり、銅の溶解量も増加するため、より好ましくは30～50とすることが良い。

20

エッチング液の処理時間は、30秒から3分が好ましく、30秒よりも短いと、下地金属層の溶け残りを除去するのに不十分であり、3分より長くても効果が変わらないためである。

【0027】

更に、一度のエッチング処理で、その効果が不十分な場合には、2回処理、3回処理を行い、選択的エッチングを行なっても良い。

尚、エッチング処理方法は、スプレー法、浸漬法の何れでも可能である。

【0028】

更に、本発明のエッチング液によるエッチング処理の条件によっては、マンガンなどがエッチング面に付着し、酸化物などの金属化合物を形成することがあり、これを除去するためには、還元性を有するシュウ酸、アスコルビン酸などの有機酸水溶液による除去処理、或いはアルカリ性過マンガン酸塩エッチング液のマンガン残渣を除去するために使用される市販のマンガン残渣除去液で処理しても良い。

30

【0029】

尚、塩酸の代わりに、硝酸又は硫酸を添加した場合には、少量においても銅の溶解が認められるが、これらの酸が、銅の溶解を防ぐ、又は遅くするための適切なインヒビターを添加した場合には塩酸添加を同様の効果を有する。従って、本発明で添加する酸は、Ni-Cr合金を溶解し、且つ銅配線などに不具合をもたらさない範囲の銅の溶解に止まる程度の酸性溶液であっても良い。

40

【実施例】

【0030】

以下、実施例を用いて本発明を、より詳細に説明する。

表1の実施例1～6、比較例1～6は、本発明に係るエッチング液の成分組成による溶解特性を示すもので、ポリイミドフィルム（東レ・デュボン社製、フィルム厚さ50μm）に20重量%Cr-Ni合金ターゲット（住友金属鉱山製）を用いた直流スパッタリング法（スパッタリング装置：ヒラノ光音（株）製）により、厚み20～30nmの範囲でNi-Cr合金膜を形成したものである。

更に、銅膜はポリイミドフィルムに直流スパッタリング法により、厚み100～120nmの範囲で形成したものである。

50

【 0 0 3 1 】

表 1 のエッチング液は、各々の成分組成の過マンガン酸カリウムをイオン交換水に溶解して過マンガン酸カリウム水溶液を作製し、作製した過マンガン酸カリウム水溶液に、表 1 に示す量の塩酸を添加することにより、酸性の過マンガン酸溶液を作製した（実施例 1 ～ 6 および比較例 3 ～ 5 ）。

【 0 0 3 2 】

比較例 1 では、先に作製した過マンガン酸カリウム水溶液のみを用い、比較例 2 では過マンガン酸カリウム水溶液に、適量の水酸化カリウムを添加することにより、アルカリ性の過マンガン酸溶液を作製した。比較例 6 については市販の酸性エッチング液 C H - 1 9 2 0 （メック（株）製）を使用した。

10

【 0 0 3 3 】

溶解特性の評価は、先ず N i - C r 合金膜に対する溶解特性の評価を、N i - C r 合金膜が形成されたポリイミドフィルムから 5 0 m m × 5 0 m m の試料を切り出し、表 1 の各エッチング液中に 4 0 、2 分間浸漬後、2 0 秒間水洗した。尚、過マンガン酸カリウム水溶液、アルカリ性の過マンガン酸溶液および酸性の過マンガン酸カリウム溶液でエッチングしたものについては、さらに 4 0 の 2 % シュウ酸水溶液中で 1 分間浸漬後、2 0 秒間水洗した。

得られた試料の N i - C r 合金膜の溶解程度を目視観察した。この結果を表 1 に示す。

【 0 0 3 4 】

N i - C r 合金膜の溶解程度は、合金膜全面において N i - C r 合金の溶解が見られた場合を「○溶解有り」とし、殆ど変化のない場合は「×溶解無し」とした。

20

又、「○溶解有り」としたフィルム表面の残金属成分を定量的に分析するために、各試料をマイクロウェーブ分解装置を用いて、硝酸 5 m l と過酸化水素 1 m l の混合溶液で溶解し、得られた各溶解液中の金属成分を、誘導結合プラズマイオン源質量分析装置により定量分析した。C r 及び N i の残渣量を表 1 に示す。尚、N i 及び C r の残渣量は 1 3 0 n g / c m ² 以下であると配線間に残留しても短絡などの問題を起こさない。

【 0 0 3 5 】

次に、銅膜に対する溶解特性の評価を、銅膜が形成されたポリイミドフィルムを表 1 のエッチング液中に 4 0 、2 分間浸漬し、2 0 秒間水洗後、銅膜の溶解を目視観察した。

銅膜は溶解されないことが望ましいことから、銅膜の変化がほとんどなかった場合は「○溶解無し」とし、銅膜の溶解があった場合は「×溶解有り」とした。その結果を表 1 に併せて示す。

30

尚、目視観察による評価は、実施例 1 、比較例 1 、3 、4 について、各エッチング液中に浸漬後の膜の状態を撮影した写真の図 1 から溶解の有無は目視で観察できることがわかる。

【 0 0 3 6 】

【表 1】

	組成 (重量%)		20 重量%Cr-Ni 合金 スパッタリング膜の溶解	残金属成分 (ng/cm ²)		Cuスパッタリング 膜の溶解
				Ni	Cr	
実施例 1	過マンガン酸カリウム 塩酸 イオン交換水	1 0.3 残	○ 溶解有り	1	11	○ 溶解無し
実施例 2	過マンガン酸カリウム 塩酸 イオン交換水	1 0.01 残	○ 溶解有り	25	54	○ 溶解無し
実施例 3	過マンガン酸カリウム 塩酸 イオン交換水	1 0.5 残	○ 溶解有り	1	14	○ 溶解無し
実施例 4	過マンガン酸カリウム 塩酸 イオン交換水	1 2 残	○ 溶解有り	<1	5	○ 溶解無し
実施例 5	過マンガン酸カリウム 塩酸 イオン交換水	10 0.005 残	○ 溶解有り	5	17	○ 溶解無し
実施例 6	過マンガン酸カリウム 塩酸 イオン交換水	0.01 0.3 残	○ 溶解有り	46	63	○ 溶解無し
比較例 1	過マンガン酸カリウム イオン交換水	1 残	× 溶解無し	—	—	○ 溶解無し
比較例 2	過マンガン酸カリウム 水酸化カリウム イオン交換水	5 5 残	× 溶解無し	—	—	○ 溶解無し
比較例 3	過マンガン酸カリウム 塩酸 イオン交換水	1 0.001 残	× 溶解無し	—	—	○ 溶解無し
比較例 4	過マンガン酸カリウム 塩酸 イオン交換水	1 5 残	○ 溶解有り	<1	2	× 溶解有り
比較例 5	過マンガン酸カリウム 塩酸 イオン交換水	0.005 0.3 残	× 溶解無し	—	—	○ 溶解無し
比較例 6	塩酸を含む酸性エッチング液		○ 溶解有り	15	116	△やや溶解有り

【0037】

表 1 からわかるように、本発明のエッチング液を用いた実施例 1 から 6 では、Ni - 20 重量% Cr 合金膜を速やかに溶解することができ、かつ銅膜の溶解が認められなかった。これに対し比較例 1 から 4 では、銅膜の溶解は認められないものの、いずれも Ni - Cr 合金膜を満足して溶解することができていないことがわかる。塩酸を含む酸性エッチング液の比較例 6 では、Ni - Cr 合金膜及び銅膜の両者が溶解されてしまうことわかる。

比較例 1、3 は、銅膜の溶解は認められないものの、いずれも Ni - Cr 合金を溶解することができていない。また、比較例 4 では Ni - Cr 合金の溶解は認められたが、銅の溶解も進むことが認められた。

【0038】

次に、合金膜の成分組成に対する影響を以下の実施例を用いて説明する。

〔実施例 7〕

ポリイミドフィルム（東レ・デュボン社製、フィルム厚さ50 μ m）を12cm $\times$ 12cmの大きさに切り出し、その片面に7重量%Cr-Ni合金ターゲット（住友金属鉱山製）を用い、直流スパッタリング法により（スパッタリング装置：ヒラノ光音（株）製）厚さ20～30nmの範囲で7重量%Cr-Ni合金膜を形成した。得られた合金膜を形成したポリイミドフィルムから50mm $\times$ 50mmの試料を切り出し、過マンガン酸カリウムを1重量%、塩酸を0.3重量%の濃度で作製したエッチング液を40 $^{\circ}$ Cに加熱し、試料を2分間浸漬して合金膜の溶解程度を目視観察したところ、合金膜の溶解が観察された。

【0039】

〔実施例8〕

実施例7と同様の方法で、30重量%Cr-Ni合金ターゲット（住友金属鉱山製）を用い、直流スパッタリング法により30重量%Cr-Ni合金膜を形成した。得られた合金膜を形成したポリイミドフィルムから50mm $\times$ 50mmの試料を切り出し、過マンガン酸カリウムを1重量%、塩酸を0.3重量%の濃度で作製したエッチング液を40 $^{\circ}$ Cに加熱し、試料を2分間浸漬して合金膜の溶解程度を目視観察したところ、合金膜の溶解が観察された。

【0040】

〔実施例9〕

実施例6と同様の方法で、40重量%Cr-Ni合金ターゲット（住友金属鉱山製）を用い、直流スパッタリング法により40重量%Cr-Ni合金膜を形成した。得られた合金膜を形成したポリイミドフィルムから50mm $\times$ 50mmの試料を切り出し、過マンガン酸カリウムを1重量%、塩酸を0.3重量%の濃度で作製したエッチング液を40 $^{\circ}$ Cに加熱し、評価試料を2分間浸漬して合金膜の溶解程度を目視観察したところ、合金膜の溶解が観察された。

【0041】

〔実施例10〕

実施例6と同様の方法で、100重量%Crターゲット（住友金属鉱山製）を用い、直流スパッタリング法により100重量%Cr金属膜を形成した。得られた金属膜を形成したポリイミドフィルムから50mm $\times$ 50mmの評価試料を切り出し、過マンガン酸カリウムを1重量%、塩酸を0.3重量%の濃度で作製したエッチング液を40 $^{\circ}$ Cに加熱し、試料を2分間浸漬して合金膜の溶解程度を目視観察したところ、合金膜の溶解が観察された。

【0042】

〔実施例11〕

実施例6と同様の方法で、4重量%Cr-20重量%Mo-Ni合金ターゲット（住友金属鉱山製）を用い、直流スパッタリング法により4重量%Cr-20重量%Mo-Ni合金膜を形成した。得られた合金膜を形成したポリイミドフィルムから50mm $\times$ 50mmの試料を切り出し、過マンガン酸カリウムを1重量%、塩酸を0.3重量%の濃度で作製したエッチング液を40 $^{\circ}$ Cに加熱し、試料を2分間浸漬して合金膜の溶解程度を目視観察したところ、合金膜の溶解が観察された。

【0043】

〔実施例12〕

実施例6と同様の方法で、4重量%V-20重量%Mo-Ni合金ターゲット（住友金属鉱山製）を用い、直流スパッタリング法により4重量%V-20重量%Mo-Ni合金金属膜を形成した。得られた合金膜が形成されたポリイミドフィルムから50mm $\times$ 50mmの評価試料を切り出した。過マンガン酸カリウムを1重量%、塩酸を0.3重量%で作製した水溶液を40 $^{\circ}$ Cに加熱し、評価試料を2分間浸漬して目視で合金膜の溶解の程度を確認したところ、合金膜の溶解が認められた。

【0044】

〔実施例13〕

10

20

30

40

50

実施例 6 と同様の方法で、16.5 重量% Cr - 17 重量% Mo - Ni 合金ターゲット（住友金属鉱山製）を用い、直流スパッタリング法により 16.5 重量% Cr - 17 重量% Mo - Ni 合金金属膜を形成した。得られた合金膜が形成されたポリイミドフィルムから 50 mm × 50 mm の評価試料を切り出した。過マンガン酸カリウムを 1 重量%、塩酸を 0.3 重量% で作製した水溶液を 40 に加温し、評価試料を 2 分間浸漬して目視で合金膜の溶解の程度を確認したところ、合金膜の溶解が認められた。

【0045】

〔実施例 14〕

実施例 6 と同様の方法で、16.5 重量% Cr - 17 重量% Mo - 5 重量% Fe - 4.5 重量% W - Ni 合金ターゲット（住友金属鉱山製）を用い、直流スパッタリング法により 16.5 重量% Cr - 17 重量% Mo - Ni 合金金属膜を形成した。得られた合金膜が形成されたポリイミドフィルムから 50 mm × 50 mm の評価試料を切り出した。過マンガン酸カリウムを 1 重量%、塩酸を 0.3 重量% で作製した水溶液を 40 に加温し、評価試料を 2 分間浸漬して目視で合金膜の溶解の程度を確認したところ、合金膜の溶解が認められた。

10

【0046】

〔実施例 15〕

実施例 6 と同様の方法で、22 重量% Cr - 6.5 重量% Mo - Ni 合金ターゲット（住友金属鉱山製）を用い、直流スパッタリング法により 22 重量% Cr - 6.5 重量% Mo - Ni 合金金属膜を形成した。得られた合金膜が形成されたポリイミドフィルムから 50 mm × 50 mm の評価試料を切り出した。過マンガン酸カリウムを 1 重量%、塩酸を 0.3 重量% で作製した水溶液を 40 に加温し、評価試料を 2 分間浸漬して目視で合金膜の溶解の程度を確認したところ、合金膜の溶解が認められた。

20

【0047】

〔実施例 16〕

実施例 6 と同様の方法で、22 重量% Cr - 6.5 重量% Mo - 16 重量% Fe - Ni 合金ターゲット（住友金属鉱山製）を用い、直流スパッタリング法により 22 重量% Cr - 6.5 重量% Mo - 16 重量% Fe - Ni 合金金属膜を形成した。得られた合金膜が形成されたポリイミドフィルムから 50 mm × 50 mm の評価試料を切り出した。過マンガン酸カリウムを 1 重量%、塩酸を 0.3 重量% で作製した水溶液を 40 に加温し、評価試料を 2 分間浸漬して目視で合金膜の溶解の程度を確認したところ、合金膜の溶解が認められた。

30

【0048】

〔実施例 17〕

実施例 6 と同様の方法で、7 重量% Ti - Ni 合金ターゲット（住友金属鉱山製）を用い、直流スパッタリング法により 7 重量% Ti - Ni 合金金属膜を形成した。得られた合金膜が形成されたポリイミドフィルムから 50 mm × 50 mm の評価試料を切り出した。過マンガン酸カリウムを 1 重量%、塩酸を 0.3 重量% で作製した水溶液を 40 に加温し、評価試料を 2 分間浸漬して目視で合金膜の溶解の程度を確認したところ、合金膜の溶解が認められた。

40

【0049】

実施例 9、11、14、17 について、エッチング液中に浸漬前後の膜の状態を撮影した写真を図 2 に示す。いずれも合金膜がエッチング後に溶解していることが目視で観察でき、本発明のエッチング液を用いて合金膜を速やかに溶解することが認められた。

更に、本発明のエッチング液を用いた実施例 7 ~ 17 では、Cr 含有量の異なる Ni - Cr 合金、或いは、Cr 金属でも溶解することができ、さらに耐塩素性に優れるハステロイ合金についての溶解も認められ、又 Ti - Ni 合金についても溶解が認められた。

実施例 6 ~ 16 で用いたエッチング液は、実施例 1 と同じエッチング液であり、表 1 からわかるように銅膜の溶解は認められなかった。

【0050】

50

次に、本発明の構成体のひとつであるフレキシブル配線板の製造法を用いて、本発明のエッチング液及びエッチング法を説明する。

フレキシブル配線板の作製は、先ず、脱水処理を施した耐熱性に優れるポリイミド系フィルム、ポリアミド系フィルム、ポリエステル系フィルム、ポリテトラフルオロエチレン系フィルム、ポリフェニレンサルファイド系フィルム、ポリエチレンナフタレート系フィルム、液晶ポリマー系フィルムなどの絶縁体フィルムの少なくとも片面に、接着剤を介さずに乾式めっき法などで直接、Cr合金、Ni合金、Ni-Cr合金、Cr単体のいずれか1種以上の金属Aで構成される下地金属層を形成し、その下地金属層上に所望の厚みの銅被膜層を形成し、その基礎を成す2層フレキシブル基板を作製する。

【0051】

10

ここで、絶縁体フィルムは、その厚みが8～75μmのものが好適であり、熱膨張率を下地金属層や銅被膜層に調和させるために、ガラス繊維、CNT等の無機質材料を樹脂フィルム中に適宜添加することもできる。

尚、この絶縁体フィルムは、2層フレキシブル基板におけるもので、電磁波シールド、抵抗膜、ブラックストライプ膜では、無機材料であれば公知のソーダライムガラス、低アルカリガラス、公知のアルミナやPLZT等のセラミック、珪瑯のほか、シリコン等半導体材料、絶縁樹脂材料であれば上述の熱硬化性樹脂やエポキシ樹脂、フェノール樹脂等その用途に応じて適宜選択されるものである。

【0052】

下地金属層は、通常スパッタリングなどの乾式めっき法を用いて形成し、下地金属層がCrを含む場合には、14wt%以上のCrを含むことが望ましく、それ未満では下地金属層の耐食性を維持できない。更に、下地金属層には、Cu、Mo、Ta、Ti、V、Fe、Co、Wから選ばれる少なくとも1種の金属を合計で0.1～40wt%含むこともでき、このような成分組成の合金であることが高耐食性を有するとともに、密着性が高く、耐熱性を有するため好ましい。又、下地金属層上には、下地金属層に含まれる金属の酸化物が積層されていても良い。尚、Cr単体には0.1wt%以下の不可避不純物が含まれるものである。

20

【0053】

更に、下地金属層の膜厚は3～50nmであることが好ましい。下地金属層が3nmよりも薄いと、配線加工を行う時のエッチング液が染み込み配線部が浮いてしまう等により配線ピール強度が著しく低下するなどの問題が発生するために好ましくない。また、膜厚が50nmよりも厚くなると、エッチングを行うことが難しくなる。

30

【0054】

銅被膜層は、銅を95wt%以上含有する銅合金、銅単体のいずれか1種以上の金属Bからなり、乾式めっき法や湿式めっき法を組み合わせ形成し、その膜厚は10nm～35μmとし、銅被膜層の抵抗値を下げたい場合には、銅含有率を99wt%以上にする。

【0055】

次に、得られた2層フレキシブル基板の銅被膜層上に、スクリーン印刷或いはドライフィルムをラミネートして感光性レジスト膜を形成後、露光現像してパターンニングするフォトリソエッチング法などで配線パターンを形成し、次いで、下地金属層及び銅被膜層を塩化第2鉄溶液又は塩酸を含む塩化第2銅溶液によるエッチング処理を行い、その後、本発明のエッチング液を用いた選択的エッチングにより表面の洗浄を行い、次いでレジストを除去して所定の配線パターンを備えるフレキシブル配線板を得る。

40

【0056】

この塩化第2鉄溶液又は塩酸を含む塩化第2銅溶液によるエッチング処理においては、下地金属層の金属A及び銅被膜層の金属Bの両者をエッチングするが、特に下地金属層にCrが含まれている場合には、通常洗浄工程では除去できない絶縁体フィルムと固着している下地金属層の金属成分が絶縁体フィルム表面に残留してしまうが、その後に本発明のエッチング液を用いて、その残留物を選択的にエッチング処理することで、配線部の銅被膜層を傷めずに、表面が清浄且つ配線間に短絡のないフレキシブル配線板が作製できる

50

ものである。

【 0 0 5 7 】

以上、構成体としてフレキシブル配線板を採り上げて説明してきたが、本発明のエッチング液及び選択的エッチング方法は、フレキシブル配線板のみで用いられるものではなく、Cr合金、Ni合金、Ni-Cr合金、Cr単体のいずれか1種以上の金属Aと、95wt%以上の銅を含有する銅合金、銅単体のいずれか1種以上の金属Bの両者を含む構成体で、金属Aを選択的にエッチングする工程が要求される構成体の製造において用いられるものである。

【 0 0 5 8 】

このような構成体として、フレキシブル配線板以外の配線板には、無機材料であれば公知のソーダライムガラス、低アルカリガラス、公知のアルミナやP L Z T等のセラミック、珪瑯のほか、シリコン等半導体材料、絶縁樹脂材料であれば熱硬化性樹脂やエポキシ樹脂、フェノール樹脂を絶縁基板材料に用いた配線板、例えば絶縁基板材料のソーダライムガラスにCr単体と銅単体を積層し、エッチング液で銅配線を形成することができ、このような配線板はプラズマディスプレイパネル等のディスプレイデバイスの配線板として広く用いられているものである。又、絶縁基板材料にエポキシ樹脂とガラス繊維を含むガラスエポキシ基板等の配線板もある。更には、シリコンウエハーに多数のトランジスタ素子が形成された半導体の銅配線がなされた配線板もあげられる。

10

【産業上の利用可能性】

【 0 0 5 9 】

以上のように、本発明のエッチング液及び選択的エッチング方法は、安価でかつ簡単な工程でフレキシブル配線板で代表される塩化第2鉄溶液又は塩酸を含む塩化第2銅溶液によるエッチング処理後の下地金属層成分の残りを速やかに溶解し、かつ銅のエッチングを抑制できるためサイドエッチングやダメージなしに、高い絶縁抵抗を持つ微細配線が容易に得られその効果は極めて大きい。

20

【図面の簡単な説明】

【 0 0 6 0 】

【図1】一部の実施例及び比較例についてのNi-Cr合金スパッタリング膜とCuスパッタリング膜の溶解の程度を示す外観図である。

【図2】一部の実施例についての合金スパッタリング膜のエッチング前後の溶解の程度を示す外観図である。

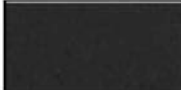
30

【図 1】

【図 1】

	組成 (重量%)		Ni-Cr合金スパッタリング膜の溶解	Cuスパッタリング膜の溶解
実施例 1	過マンガン酸カリウム	1	○ 溶解有り	○ 溶解無し
	塩酸	0.3		
	イオン交換水	残		
比較例 1	過マンガン酸カリウム	1	× 溶解無し	○ 溶解無し
	イオン交換水	残		
比較例 3	過マンガン酸カリウム	1	× 溶解無し	○ 溶解無し
	塩酸	0.001		
	イオン交換水	残		
比較例 4	過マンガン酸カリウム	1	○ 溶解有り	× 溶解有り
	塩酸	5		
	イオン交換水	残		

【図 2】

	合金スパッタ膜の組成	エッチング前	エッチング後
実施例 9	Ni-40%Cr		
実施例 11	Ni-4%Cr-20%Mo		
実施例 14	Ni-16.5%Cr-17%Mo-5%Fe-4.5%W		
実施例 17	Ni-7%Ti		

フロントページの続き

F ターム(参考) 4K057 WA13 WB03 WB08 WB15 WE08 WE25 WG03 WJ05 WK01 WM03
WN01
5E339 AA02 AB02 BC02 BC10 BE13 BE17 CD05 GG02